

## 2. EL FÒSFOR: DERIVATS I APLICACIONS

### 2.1. INTRODUCCIÓ

Pràcticament tota la indústria del fòsfor i dels seus derivats (els fertilitzants inclosos i que en són el capítol més important) es basa en les fosforites, que els seus grans jaciments en explotació es troben als EEUU (Florida, Tennessee), Rússia (Kola) i Marroc (antic Sàhara espanyol). El 86% de la fosforita que s'extreu en l'actualitat té el seu origen en aquests països.

Químicament, les diferents varietats de les roques fosfàtiques corresponen a mesclades isomorfes d'ortofosfat càlcic unit a  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  (fluoroapatits i cloroapatits), de manera preferent al primer que és la forma menys soluble, tenint lloc de vegades la substitució de l'halogen per un  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  o  $\text{CO}_3^{2-}$  (hidroxi, oxi o carbonatsapatits).

La fórmula general és  $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}\text{X}_2(\text{PO}_4)_6$  i que correspon a 2 mols de fosfat tricàlcic per un d'isosal.

La riquesa normal de la roca varia entre un 20-40% en ortofosfat tricàlcic (la riquesa dels minerals de fòsfor s'expressa generalment en % d'ortofosfat tricàlcic o bé en % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Aquesta riquesa normal s'augmenta amb els tractaments primaris fins a un 60-80%.

La roca comercial conté 25-35% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (50-73%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) i proporcions variables de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  (es tolera fins a un 12% expressat com a òxids),  $\text{SiO}_2$  (no més d'un 12%) i  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (no més d'un 2%).

En l'anàlisi d'una roca de bona qualitat s'hi pot trobar:

35%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 49 %  $\text{CaO}$ , 6%  $\text{SiO}_2$ , 3%  $\text{CO}_2$ , 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3,5%F, 1,5% d'altres.

El tipus de composició exigida al mineral depèn sempre del seu aprofitament final.

Es coneixen tres formes alotròpiques del fòsfor: el blanc, el vermell i el negre.

### 2.2. EL FÒSFOR BLANC

El fòsfor blanc o també anomenat fòsfor groc, és de consistència cèria, quasi incolor o una mica grogós, té una olor característica i és lluminiscent en la foscor. D'aquesta última propietat ve el seu nom, *Phosphoros* (portador de llum).

En realitat, si es purifica de forma adequada, és incolor i transparent i es conserva en la foscor. S'inflama en contacte amb l'aire a 60 °C i és soluble en dissolvents orgànics.

És fàcilment soluble en sulfur de carboni, si s'exposa a l'aire, es desprèn un fum blanc que fa olor a bodega. Es produeix una oxidació lenta sense inflamació, però, que dona lloc a un escalfament progressiu fins a una inflamació final. També es pot inflamar si se'l frega de forma enèrgica. A 60 °C s'encén de manera espontània. Una vareta de vidre escalfada a 60 °C amb H<sub>2</sub>O calenta provoca la inflamació del fòsfor quan hi entra en contacte, cremant-se completament per donar pentòxid de difòsfor ( $4 P + 5 O_2 \Rightarrow 2 P_2O_5$ ).

Per aquesta raó, s'emmagatzema sempre sota l'aigua. El fòsfor blanc i els òxids inferiors del fòsfor són verinosos. Les persones que treballen sense protecció pateixen la destrucció dels ossos maxil·lars sent 0,1 g la dosi mortal per a una persona.

En estat sòlid es transporta en bidons de ferro, i en estat líquid en vagons cisterna termosegellats.

De totes les seves formes alotròpiques, és la més reaccionable. Amb l'oxigen reacciona donant pentòxid de fòsfor i en menys proporció òxids inferiors com els tetraòxids i triòxids. Amb els halògens dona els seus hal·lurs corresponents, igual que amb el sofre dona sulfurs i amb els hidròxids dona fosfina.

Per a la seva obtenció hi ha diversos procediments, els quals es detallen a continuació:

### **2.2.1. Mètodes d'obtenció a partir dels ossos.**

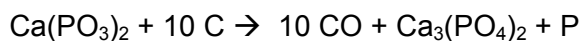
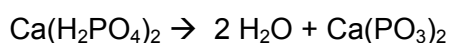
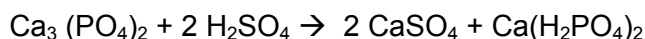
La matèria orgànica dels ossos, és la matèria primera que s'utilitza per a la fabricació de coles i gelatines, i la part mineral es pot utilitzar en forma de pols d'os com a adob o matèria primera per a la fabricació de superfosfats.

Els ossos es poden cremar en forns o bé dissoldre la seva matèria orgànica en dissolvents orgànics. Un altre procediment, també pot ser la dissolució de la part mineral enlloc de la matèria orgànica obtenint així la gelatina que s'utilitza per fer coles.

## 2.2.2. Mètodes d'obtenció a partir de fosfats minerals.

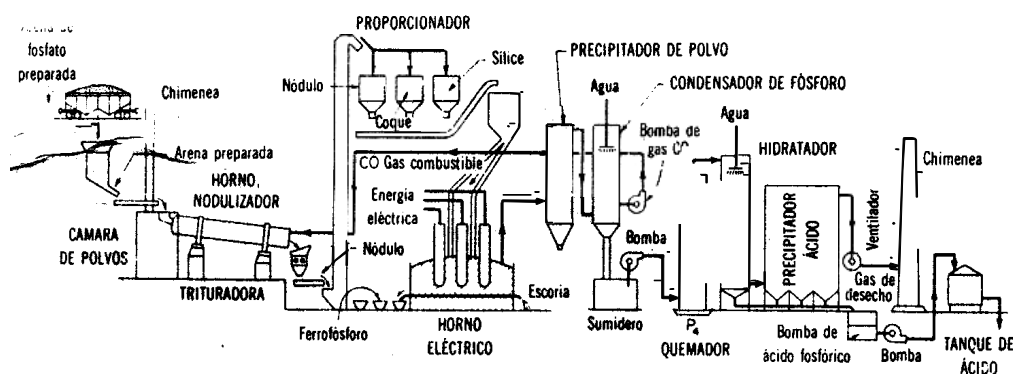
### 2.2.2.1. Via humida

És un procés que actualment està obsolet i no s'utilitza, ara bé les reaccions que hi tenen lloc són les següents:



### 2.2.2.2. Forns elèctrics

El fòsfor blanc s'obté per reducció del fosfat tricàlcic utilitzant carbó i  $\text{SiO}_2$  i té per objectiu fixar els metalls en forma de silicats:

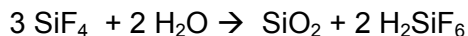


Para producir 1 t de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 85% se necesitan los siguientes materiales y servicios:

Roca fosfòrica (con 35.6% de $\text{P}_2\text{O}_5$ )	1000 kg	Hierro	(depende de las necesidades de ferrofòsforo)
Roca de sílice	320 kg	Electricidad	13 840 MJ
Coque	377 kg	Mano de obra directa (est.)	0.5-1 horas-hombre

Fig 2.1. Procés d'obtenció del fòsfor a partir de les seves matèries primeres.

El silici és una matèria primera essencial que serveix com a àcid, al voltant del 20% del fluor contingut en la roca fosfòrica és convertit en  $\text{SiF}_4$  i volatilitzat. En presència de vapor d'aigua reacciona per donar  $\text{SiO}_2$  i  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  segons la reacció.



El fluor no és recuperat per als fabricants de fòsfor i el CO s'utilitza com a combustible per a la preparació de la càrrega del forn. L'escòria que s'extreu del forn es ven com a subproducte. El ferrofòsfor s'extreu a mesura que es necessita, i la seva quantitat depèn del percentatge de ferro que hi havia originàriament en la càrrega. El fòsfor s'utilitza com a un producte intermedi i s'envia als centres de consum on es crema o s'oxida per donar  $\text{P}_2\text{O}_5$  que es dissol en aigua per formar àcids o d'altres compostos.

El procés del forn elèctric va ser utilitzat per primera vegada l'any 1920. Aquest procés permet utilitzar roques de grau inferior a la que s'utilitzaven en el procés de via humida per a l'àcid fosfòric, ja que l'escòria arrossega les impureses, però amb freqüència es prefereixen els graus inferiors degut al seu millor balanç de  $\text{CaO/SiO}_2$  per a la formació de l'escòria.

La roca fosfòrica es carrega en forma de terrossos ja que el material fi tendeix a bloquejar la sortida dels vapors de fòsfor i a produir una baixada desigual de la càrrega del forn, amb el resultat d'un arrossegament de quantitats excessives de pols. Els terrossos es poden preparar de la següent forma:

- 1) Per palades alternes o per extrusió
- 2) Aglomerant nòduls a altes temperatures
- 3) Sintetitzant una mescla de fosfats fins i coc
- 4) Briquetejant afegint-hi un aglomerant

Després de donar-se l'aglomeració, s'hi afegeix coc i grava i els materials es carreguen al forn elèctric. Si es vol més ferrofòsfor, s'afegeixen balins de ferro a la càrrega inicial.

El fons del forn està format per un recobriment de blocs de carbó que s'extén per tota la paret fins arribar a un punt per sobre del lloc on hi ha l'escòria, a partir d'aquest punt es fa servir un recobriment de maons refractaris, i una coberta d'acer amb un recobriment de fundició refractària cobreix el forn.

Aquí hi ha les obertures per posar els elèctrodes i per a introduir-hi la matèria prima. Els elèctrodes són de rosca perquè siguin més fàcil canviar-los quan s'acaba el carbó.

Els gasos i el vapor del fòsfor s'extreuen per un lateral del forn, l'escòria, que és rica en calci, es va purgant periòdicament i es tritura per a ser utilitzada en la fabricació del vidre.

El ferrofòsfor es purga per separat o bé surt amb l'escòria quan es separa i es ven com a additiu de fòsfor per a l'acer. En aquest procés queda el 80% del fluor en l'escòria i una petita porció que surt amb el gas és absorbida per l'aigua que s'utilitza per a condensar el fòsfor.

La torre d'oxidació o cambra està construïda de maons resistents a l'àcid o d'acer inoxidable. L'àcid fosfòric baixa per les parets i absorbeix el 75% del  $P_2O_5$  i també calor, després es refreda i una part s'extreu i l'altra és recircula.

En algunes plantes, es produeix àcid superfosfòric del 76% de  $P_2O_5$ , equivalent a l'àcid ortofosfòric del 105%, el qual es fa servir com a aliment en plantes que utilitzen percentatges més alts, per exemple el polifosfat d'amoni, el superfosfat al 545 i el fertilitzant líquid. L'àcid fosfòric d'un alt contingut en  $P_2O_5$  està format per varis fosfats de cadena llarga.

Les espècies moleculars individuals són difícils de preparar. L'àcid pirofosfòric pot obtenir-se a través d'un procés de cristallització lent i per sobre del seu punt de fusió s'inverteix cap a una distribució de varis fosfats en cadena.

**Avantatges del mètode:** obtenció de fòsfor i àcid fosfòric pur a partir de fosfats de poca riquesa en  $P_2O_5$ .

**Inconvenients del mètode:** les escòries que es formen estan constituïdes principalment per silicat de calci, on actualment no s'hi ha trobat encara cap aplicació satisfactòria, encara que es poden utilitzar en la fabricació de ciment.

Dintre dels mètodes d'obtenció del fòsfor amb els forns elèctrics, se'n poden destacar tres de principals per la seva importància:

a) Mètode de Piesteritz

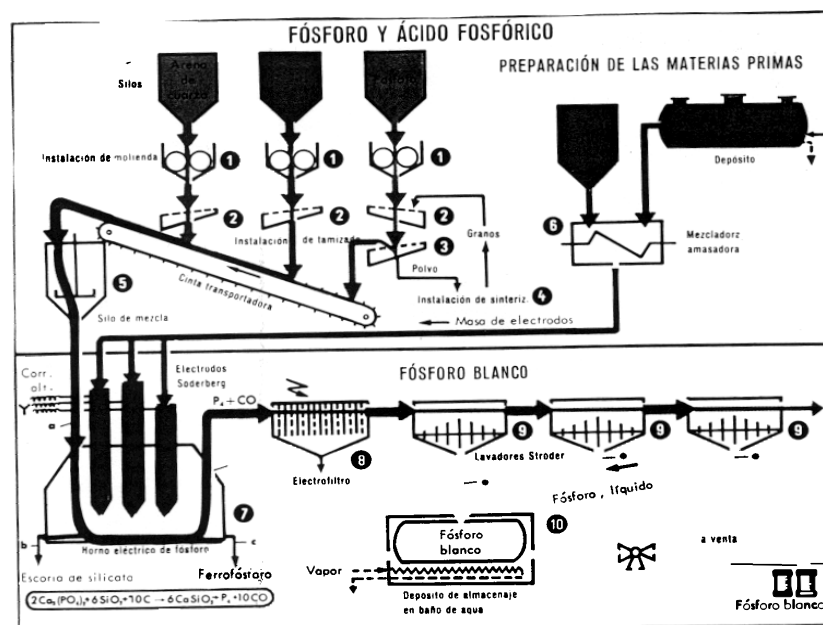


Fig 2.2. Obtenció del fòsfor pel mètode de Piesteritz a partir de fosfats de diverses procedències.

De les matèries primeres, el diòxid de silici (en forma de quars), s'utilitza com a sorra, mentre que el coc i el fosfat, han de ser de la mateixa mida. Per aconseguir-ho se'ls passa per instal·lacions de mòlta (1) i tamisat (2).

La pols del fosfat en brut que es forma durant la mòlta es separa amb tamisos especials (3) i es mescla amb la pols que s'ha separat dels electrofiltres (8) per a fer-lo servir com a aglomerant que després se'l moldeja en forma de briquetes esfèriques de 20 mm de diàmetre, i, que finalment es sintetitzen (4) per a augmentar la seva duresa.

En grans instal·lacions on es reben fosfats de diverses procedències i de mides molt diferents, la qual cosa és molt desfavorable per al procés, el que es fa és moldre tot el fosfat i aglomerar trossos d'uns 20 mm cadascún, que després es sintetitzen a altes temperatures. Amb això s'aconsegueix un aliment més homogeni, independentment de les seves característiques. Un cop separada la matèria primera, es barreja en el bunker (5) amb una relació de 100 parts de fosfat, 28 parts de quars i 18 parts de coc, que d'allà passa al forn elèctric a través dels tubs de distribució (a).

La massa dels elèctrodes es prepara a la mescladora-amassadora (6) amb antracita i quitrà. La temperatura de reacció del forn és d'uns 1500 °C. El silicat es recull per cues en forma d'escòria fosa que conté totes les impureses de les matèries primeres exceptuant el ferro, i, que es va purgant a intervals determinats.

Per evitar la posterior trituració i tamisat, al fer la purga es deixa caure el producte en un canal que conté aigua freda i degut al canvi tan brusc de temperatura es parteix en petits troços de mides quasi homogènies.

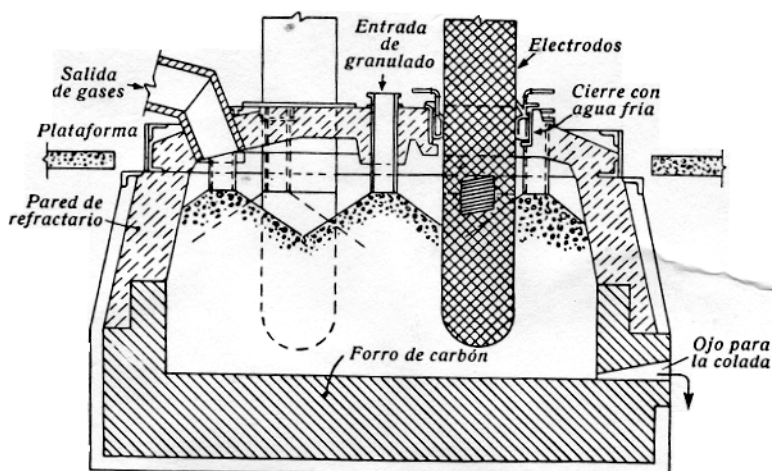
Les combinacions de ferro que contenen les matèries primeres, es redueixen en el forn a ferro metàl·lic fos, que es fa un aliatge amb el fòsfor per donar ferrofòsfor amb un contingut de fòsfor de fins un 28%.

Per això, és indispensable que el fosfat brut contingui gran quantitat de compostos de ferro. El ferrofòsfor és molt dens i s'acumula sota l'escòria, purgant-lo a intervals de temps més llargs (c).

Els gasos (vapor de fòsfor més monòxid de carboni) que surten a temperatures de 400-500 °C del forn per (d), es despolven en els electrofiltres (8) i es refreden gradualment en els rentadors Ströder (9). El monòxid de carboni que surt del rentador (f) es fa servir com a gas de caldeig. El dipòsit (10) està ple d'aigua calenta, amb la qual cosa el fòsfor es manté fos i protegit de l'aire.

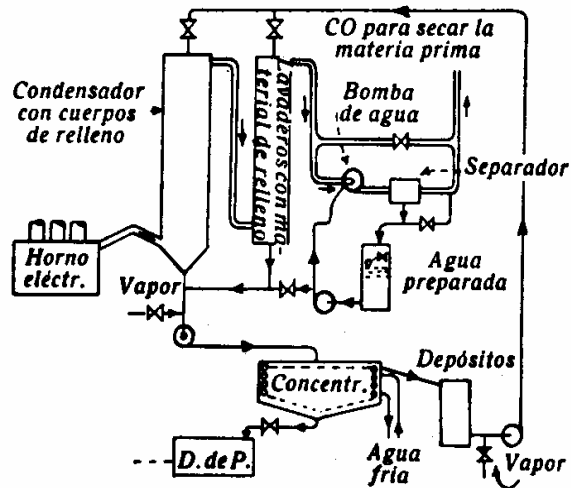
## b) Mètode TVA

La societat Tennessee Valley ha desenvolupat una sèrie de forns per a l'obtenció del fòsfor. Tots aquests forns tenen en comú que treballen amb un corrent de 5000 a 6000 Kw i amb elèctrodes massissos de carbó (0,70-1 m de diàmetre), els quals es poden anar allargant segons les necessitats afegint-hi unes rosques.



**Fig 2.3.** Forn elèctric Utilitzat per a l'obtenció del fòsfor en el mètode TVA.

Fig 2.4. Procés d'obtenció electro tèrmica del fòsfor pel mètode TVA.



Aquests forns tenen un diàmetre de 5 m i una alçada de 3 m. La càrrega es posa al voltant dels elèctrodes amb dispositius de càrrega especials. Els aparells per a la condensació són torres amb rebliment i dutxes d'aigua.

Els líquids que surten de la torre de condensació es concentren en un dipòsit on pel fons surt el fòsfor barrejat. L'aigua no es recircula ja que s'hi separa el fluorosilicat alcalí que es va formant, que després es filtra per poder tornar a incorporar l'aigua al circuit.

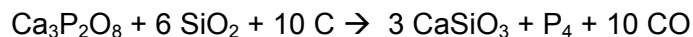
El fòsfor impur que obtenim es refina per filtració o destil·lació amb vapor d'aigua, i, generalment es transforma en àcid fosfòric.

### c) Mètode dels Alts forns

La temperatura de reacció s'obté per combustió del carbó, utilitzant aire calent i procurant que la combustió no excedeixi del seu grau a la formació del CO. L'escalfament previ té lloc en un "cowper" (escalfador d'aire) fent servir una part dels gasos de reacció que es cremen en presència de l'aire. Els gasos de la combustió es fan servir per a la preparació de l'àcid fosfòric.



La reacció que té lloc en el forn és:



Aquesta reacció dóna lloc a la formació de gasos (vapors de fòsfor) que s'acumulen a la part superior del forn barrejats amb una gran quantitat de pols i que els podem separar amb ciclons. El gas ja purificat es divideix en tres parts: la primera, passa als condensadors de fòsfor; la segona part del gas brut és barrejat amb la meitat de l'aire cremat en el cowpern, i els gasos formats passen a la torre de refrigeració. El  $\text{P}_2\text{O}_5$  contingut en els gasos de combustió reacciona amb l'aigua donant lloc a la formació de l'àcid fosfòric.

La tercera part dels gasos bruts s'utilitza com a combustible per a produir vapor d'aigua.

L'àcid fosfòric que surt de la torre de refrigeració conté un 85-90% en àcid fosfòric, impurificat amb petites quantitats d'arsènic que es separen per filtració o flotació.

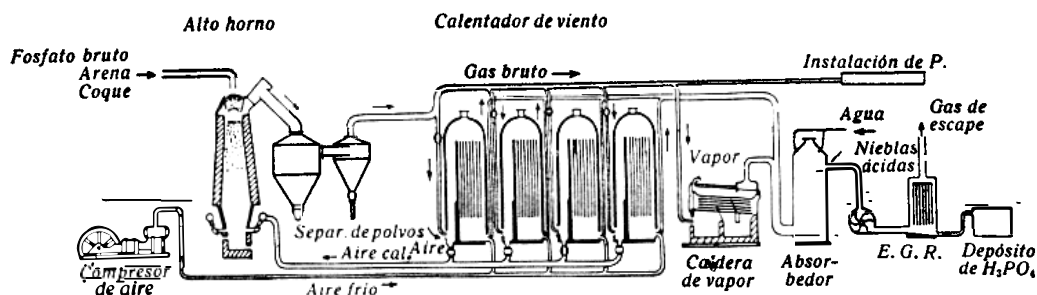


Fig 2.5. Alt forn per a l'obtenció d'àcid fosfòric a partir del fosfat brut i del coc.